

First, the charge was a constant-voltage charge of 4.2 V and the maximum current was 1 A. The completion of the charge was regarded as the time when a current value reached 50 mA. The discharge was a constant-current discharge of 300 mA and performed to 2.5 V. The discharge capacity then obtained was regarded as a discharge capacity of a battery.

[Fig. 17] Fig. 17 shows a discharge curve of $\text{Li Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-42813

(P2002-42813A)

(43) 公開日 平成14年2月8日 (2002. 2. 8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 8
C 0 1 G 53/00		C 0 1 G 53/00	A 5 H 0 2 9
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2000-227858 (P2000-227858)

(22) 出願日 平成12年7月27日 (2000. 7. 27)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 小槻 勉

奈良県北葛城郡当麻町長尾221-12

(72) 発明者 芳澤 浩司

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 永山 雅敏

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100072431

弁理士 石井 和郎

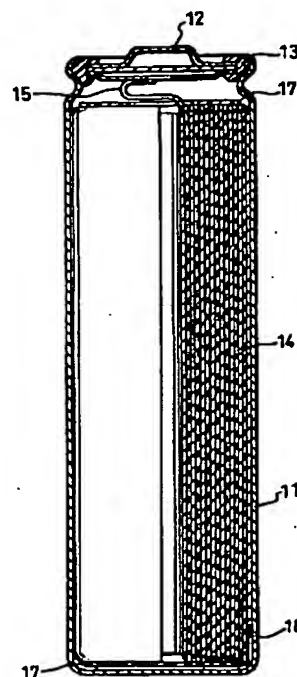
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極活物質およびこれを含む非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 低コストで、高容量の非水電解質電池を提供する。

【解決手段】 少なくともリチウムイオンを吸蔵・放出する事が可能な物質または金属リチウムを主な負極活物質とする負極、セパレータ、正極、および電解質から形成された非水電解質二次電池であって、前記正極の活物質がニッケルとマンガン元素を含む酸化物であって、ニッケルとマンガン元素が実質的にほぼ同比率含まれることを特徴とする。



燥、圧延した後所定の大きさに切断したものである。セパレータはポリエチレン製の微多孔フィルムである。また、有機電解液には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの体積比1:1の混合溶媒に、LiPF₆を1.5モル/リットル溶解したものを使用した。

作製した円筒型電池は直径18mm、高さ650mmである。なお、比較のために正極活物質としてLiCO₂を用いて同様の方法で円筒電池を作製した。表2にこれらの電池の電気特性を比較した結果を示した。

【0057】これらの電池を100mAの定電流で、まず4.2Vになるまで充電した後、100mAの定電流で2.0Vになるまで放電する充放電を行った。この充放電を数サイクル繰り返し、ほぼ電池容量が一定になったところで容量を確認した。容量の確認の条件は以下のとおりである。【まず充電は、4.2Vの定電圧充電で最

大電流は1Aとした。充電の終了は電流値が50mAに達したときとした。放電は300mAの定電流放電で2.5Vまで放電した。このとき得られた放電容量を、電池の放電容量とした。【充放電の雰囲気は25℃で行った。

また、ハイレート放電比率は電池容量を1Cとしたときに5時間率放電の電流値(0.2C)と0.5時間率放電の電流値(2C)でそれぞれの放電容量を測定し、0.2C/2Cの容量比率で表したものである。低温放電比率は1C電流で20℃で放電した場合と-10℃で放電した場合の放電容量比率(-10℃/20℃)で示した。また、サイクル寿命は100サイクル時点での初期容量に対する容量比率を示した。

【0058】

【表2】

		容量 (mAh)	ハイレート 放電比率(%)	低温放電 比率(%)	サイクル 寿命
実施例1	LiNi _{1-x} Mn _x O ₂	1580	95	70	90
比較例1	LiCO ₂	1500	92	50	85

【0059】表2の結果より、試験したすべての項目で、本発明の電池が優れている。したがって、本発明の材料を正極活物質としてリチウム二次電池に適用することで従来主流であるLiCO₂よりも優れた電池を提供することができる。

【0060】《実施例2および比較例2》上述のように、本発明の正極材料は電池の膨張を抑える効果を奏する。このことを確認するために薄型の電池を作製し、充放電に伴う電池の厚み変化や、サイクルに伴う電池の厚み増加率などを測定した。正極板および負極板は実施例1に示した方法と同様な方法で作製した。ただし、使用した結着剤に電解液をゲル化することが可能なフッ化ビニリデン(PVDF)と六フッ化プロピレン(HFP)の共重合体を通常の結着剤に加えて使用した。セパレータにもこの電解液をゲル化可能なPVDF・HFPをポリエチレンの微多孔膜に塗布したものをを用いた。このようにして作製した正負極板をセパレータを介して捲回し、角形電池用に偏平状に成形し極板群とした。このとき加温した後極板群に圧力を加えることで極板群とセパレータがPVDF・HFPポリマーを介して接合するので、このような工程を加えてもよい。この極板群をアルミのラミネートバッグに挿入する。このバッグはアルミニウム箔に樹脂のフィルムが張り合わせてあるもので、熱と圧力をかけることで樹脂が溶融し融着する事ができる。

【0061】この後に、電解液を注液し、真空中で液を含浸させた後真空のままラミネートバッグを熱溶着することで電池を封口した。電解液に関しても実施例1と同様

のものをを使用した。封口後、加温することで電解液がポリマー中に膨潤されゲル化する。ゲル化の条件は80℃～90℃で、1～3時間である。また、初充電でガス発生が多い場合には、このガスを系外に取り除く工程を入れる。アルミのラミネートバッグを多少大きくしておいて、底を開封し初充電で発生するガスを抜いた後再封口する。このようにして作製した電池の電気化学特性は実施例と同様の方法で評価した。容量は、これらの電池を50mAの定電流で、まず4.2Vになるまで充電した後、50mAの定電流で2.0Vになるまで放電する充放電を行った。この充放電を数サイクル繰り返しほぼ電池容量が一定になったところで容量を確認した。容量の確認の条件は以下のとおりである。

【0062】まず充電は、4.2Vの定電圧充電で最大電流は500mAとした。充電の終了は電流値が20mAに達したときとした。放電は100mAの定電流放電で2.5Vまで放電した。このとき得られた放電容量を、電池の放電容量とした。充放電の雰囲気は25℃で行った。電池厚みは電池の中央部をノギスで測定し、充電状態での厚みと、放電状態での厚みの差を示した。また、サイクルに伴う厚み変化も同様に100サイクル後の充電状態の厚みと初期充電状態の厚みとの差を示した。比較のためにLiCO₂を正極活物質として使用した薄型電池の場合も示した。実験の結果を表3に示す。

【0063】

【表3】

のSEM写真である。

【図4】本発明において共沈法により正極活物質を製造するために用いる別の実験設備の概略図である。

【図5】本発明において作製した正極活物質粒子のSEM写真である。

【図6】各温度で焼成したときに得られたリチウム含有ニッケルマンガン酸化物のX線回折像である。

【図7】本発明において作製したリチウム含有ニッケルマンガン酸化物の粒子形状を示すSEM写真である。

【図8】本発明において作製したリチウム含有ニッケルマンガン酸化物の粒子形状を示すSEM写真である。

【図9】乾式混合焼成法または共沈法で製造した材料のX線回折ピークを示す図である。

【図10】乾式混合焼成法または共沈法で製造した材料のX線回折ピークを示す図である。

【図11】正極活物質の焼成温度によって変化するコイン型電池の充放電カーブを示す図である。

【図12】正極活物質のX線回折の結果を示す図である。

【図13】正極活物質の格子定数の変化を示す図である。

【図14】正極活物質のa軸長およびc軸長から計算される単位格子の体積変化を示す図である。

【図15】 LiCoO_2 (a) および LiNiO_2 (b) の放電カーブを示す図である。

【図16】 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ (c) および LiMnO_2 (d) の放電カーブを示す図である。

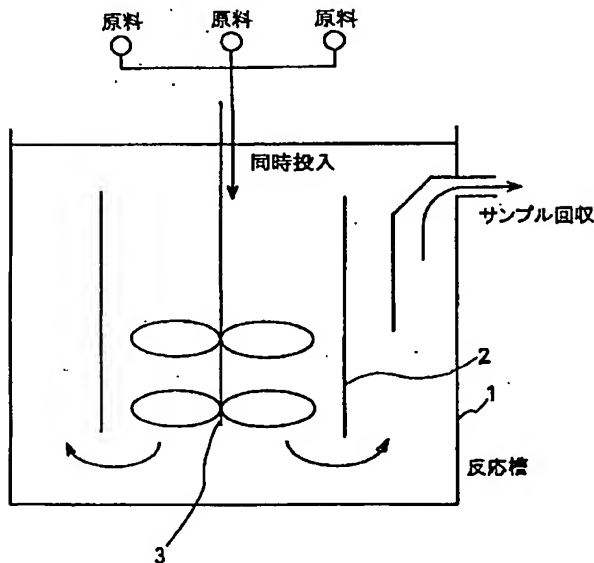
【図17】 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ の放電カーブを示す図である。

【図18】本実施例において作製した円筒型電池の概略縦断面図である。

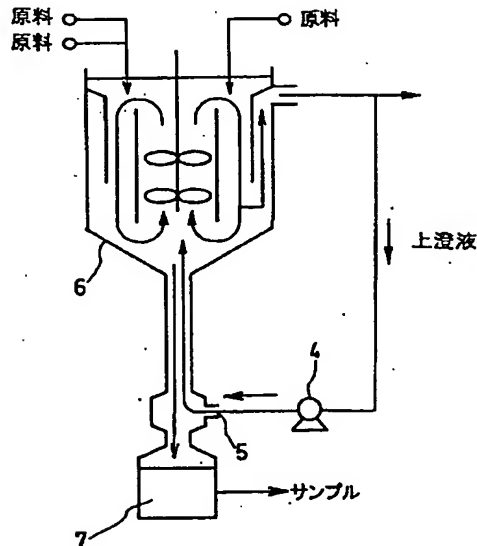
【符号の説明】

- 1 反応槽
- 2 チューブ
- 3 攪拌棒
- 4 ポンプ
- 5 供給口
- 6 反応層
- 7 捕集部
- 11 電池ケース
- 12 封口板
- 13 絶縁パッキング
- 14 極板群
- 15 正極リード
- 16 負極リード
- 17 絶縁リング

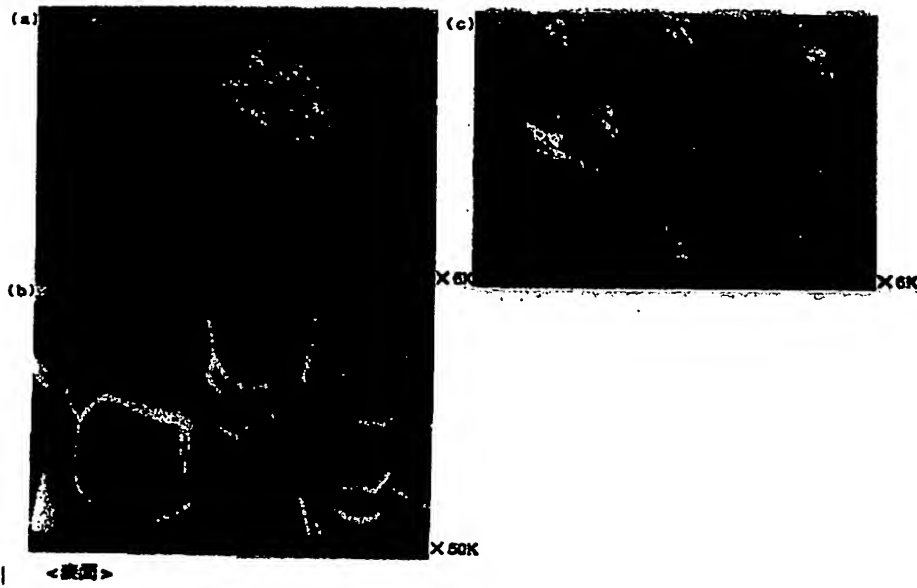
【図1】



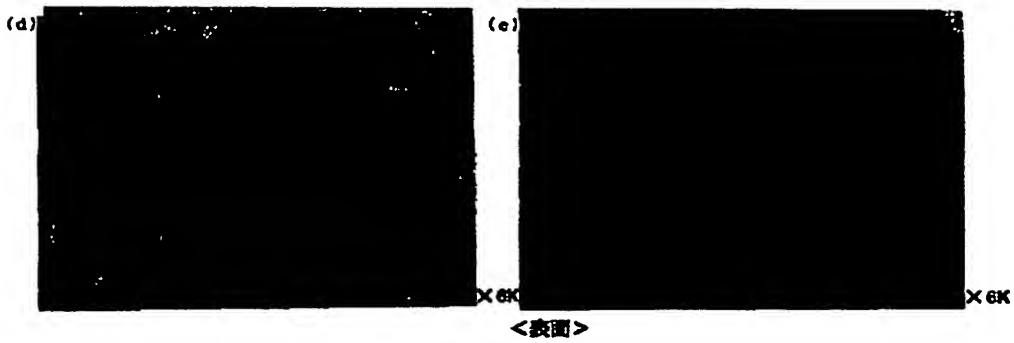
【図4】



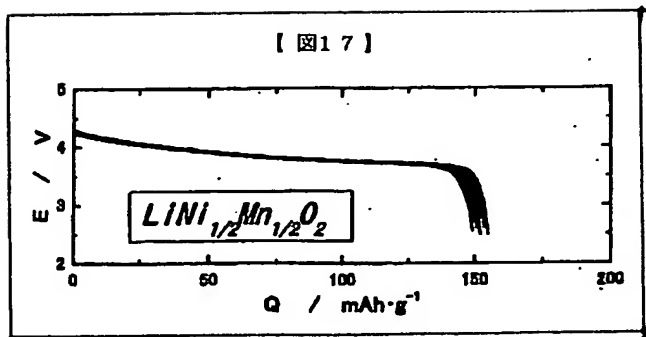
【図7】



【図8】



【図17】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.